

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 778 186

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 05624

⑤① Int Cl⁶ : C 09 D 5/08, B 05 D 7/14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.05.98.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ELF ANTAR FRANCE Société ano-
nyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.11.99 Bulletin 99/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : STEINMETZ PIERRE, COTTERET
JACQUES et CHAUVINEAU CORINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ELF EXPLORATION PRODUCTION.

⑤④ COMPOSITION HYDROSOLUBLE COMME REVETEMENT DE SURFACES METALLIQUES SOUS FORME DE
FILMS SECS ETANCHES A LA CORROSION ATMOSPHERIQUE.

⑤⑦ Composition hydrosoluble comme revêtement tempo-
raire, sous forme de film sec, de surfaces métalliques sen-
sibles à l'oxydation atmosphérique contenant au moins un
acide carboxylique caractérisée en ce qu'elle comprend au
moins 20k en poids d'une combinaison d'au moins un mo-
noacide carboxylique linéaire saturé avec au moins un mo-
noacide carboxylique linéaire insaturé, sous forme de sels
alcalins, alcalino-terreux ou amine, la chaîne carbonée de
chaque acide comprenant un nombre impair d'atomes de
carbone variant de 5 à 21 et éventuellement au moins 0,5%
en poids d'un dérivé triazole.

FR 2 778 186 - A1



La présente invention concerne une composition hydrosoluble comme revêtement temporaire, sous forme de film sec, de surfaces métalliques de formes variées, susceptibles de s'oxyder à l'air. Elle concerne également le procédé de
5 dépôt de la composition sur ces surfaces ainsi que son utilisation pour la protection de diverses surfaces métalliques spécifiques.

En effet, après formation des plaques ou des tubes métalliques, il est commun de les stocker de longs mois sous
10 abri avant d'être utilisés. Ce stockage toujours possible est un souci pour les fabricants car, sans protection contre l'oxydation de l'air et de l'humidité, il se forme à leur surface soit une couche d'oxydation, soit des phénomènes de piqûres et autres correspondant à une détérioration
15 progressive de l'état de surface de ces matériaux. Or, toute altération ou détérioration de leur surface peut affecter considérablement la mise en oeuvre ou l'efficacité à terme des traitements ultérieurs qu'on leur fait subir. Ainsi, il s'agit de diminuer les risques de ruptures ou de fêlures au
20 cours du formage ou de l'emboutissage de ces matériaux, ou encore l'écaillage ou la fissuration des revêtements dont on les recouvre.

Pour éviter ces inconvénients liés à l'oxydation à l'air, il est nécessaire d'isoler ces supports métalliques, plaques ou tubes de l'air et pour cela plusieurs techniques
25 ont déjà été employées.

Ainsi, différents types de revêtements temporaires, imperméables à l'air ont été développés. Outre leur caractère temporaire, ces revêtements doivent être faciles à
30 appliquer, mais doivent également s'éliminer facilement sans produire de pollution supplémentaire, de modification de l'état de surface des supports, ni de gêne au cours de leur manutention.

Un premier type de revêtement usuellement utilisé
35 est constitué de compositions huileuses ou semi-huileuses obtenues par mélange d'eau et d'huile minérale en émulsion en présence d'un inhibiteur de corrosion comme dans le brevet US 4.342.596.

Un autre type de revêtement huileux comprend un mélange émulsionné dans l'eau de paraffines et de paraffines partiellement estérifiées, d'une faible proportion d'amides résultant de la réaction d'une amine sur un acide
5 carboxylique à longue chaîne, d'un mélange d'alcool, d'hydrocarbures et d'un agent tensioactif décrit dans le brevet US 4.479.981.

De tels revêtements sont présentés comme ayant une bonne stabilité et constituant une bonne barrière à
10 l'oxydation atmosphérique. En outre, ils jouent un rôle lubrifiant lors de traitement ultérieurs des matériaux ainsi protégés. Cependant, pour un simple stockage, le caractère huileux de ces revêtements constitue une gêne et une source de pollution non négligeable.

15 D'autres revêtements de protection temporaire sont obtenus par épandage sur la surface à protéger de l'air atmosphérique, de composition solubles dans l'eau obtenues par mélange de polyoxyalkylèneglycols et de dérivés alkylés d'anhydride succinique, comme la composition décrite dans le
20 brevet US 5.316.696. Ces revêtements bien que non huileux constituent des films liquides de protection à la surface des matériaux métalliques.

On mentionne en outre dans le brevet EP 0 566 087 que certaines combinaisons d'acides mono et dicarboxyliques
25 peuvent être appliquées en tant qu'inhibiteur de la corrosion atmosphérique sous forme de revêtements de matériaux à protéger dont la nature du revêtement n'est pas définie.

La présente invention vise un revêtement pour
30 protéger des surfaces métalliques de la corrosion atmosphérique sous forme d'un film sec non huileux permettant une manutention plus facile de ces surfaces tout en limitant les risques de pollution du local de stockage ou de salissures des mains des manutentionnaires. Elle vise en
35 outre la formation d'un film sec s'éliminant facilement par lavage à l'eau et séchage, ou pouvant demeurer sur la surface métallique sous un revêtement ultérieur, peinture ou autres revêtements. Pour certaines peintures et certains

vernis, la présence du film sec améliore l'adhérence des couches ultérieures.

La présente invention a pour objet une composition hydrosoluble comme revêtement temporaire, sous forme de film
5 sec, de surfaces métalliques sensibles à l'oxydation atmosphérique contenant au moins un acide carboxylique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 20% en poids d'une combinaison d'au moins un monoacide carboxylique linéaire saturé avec au moins un monoacide carboxylique
10 linéaire insaturé sous forme de sels alcalins, alcalino-terreux ou d'amine, comprenant chacun une chaîne carbonée d'un nombre impair d'atomes de carbone variant de 5 à 21, et éventuellement au moins 0,5% en poids d'un dérivé triazole.

La combinaison de deux monoacides carboxyliques à
15 chaîne carbonée impaire, l'un étant saturé, l'autre insaturé améliore de façon tout à fait imprévisible dans le film sec l'efficacité de la protection notamment contre la formation de corrosion sur les surfaces métalliques. L'effet anti-corrosion atmosphérique de cette synergie est accentué pour
20 les aciers revêtus de zinc par l'ajout d'un composé triazole.

De façon plus précise, cette composition selon l'invention comprend 25 à 40% en poids de la dite combinaison, de 0,5 à 5% en poids d'au moins un dérivé
25 triazole et de 40 à 50% en poids d'eau.

Dans un mode préféré de l'invention, la combinaison est constituée de deux monoacides carboxyliques choisis respectivement parmi les acides saturés comprenant de 5 à 15 atomes de carbone et parmi les acides insaturés comprenant
30 de 9 à 21 atomes de carbone, ces deux acides présentant un rapport molaire acide saturé/acide insaturé compris entre 5 et 20.

En particulier, la combinaison est constituée de 20 à 35 % en poids dans la composition d'au moins un sel
35 d'acide saturé choisi entre l'acide heptanoïque et l'acide nonanoïque et de 2 à 5% en poids dans la composition d'un sel d'acide undécylénique.

Le dérivé triazole selon l'invention est choisi dans le groupe constitué par les benzotriazoles, les tolyltriazoles et les alkyltriazoles.

Pour faciliter le recouvrement de la surface
5 métallique à protéger et accélérer la vitesse de séchage, on ajoute à la composition de préférence de 0,005 à 2% en poids d'au moins un agent mouillant. Cet agent mouillant est choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs anioniques tels que les alkylsulfates ou les tensioactifs
10 non ioniques tels que les composés éthoxylés du type alcools gras ou alkylphénols.

Un deuxième objet de l'invention est le procédé de dépôt et de formation du film protecteur temporaire à partir de la dite composition concentrée. Il consiste :

15 - à diluer la dite composition entre 1 et 10 % en poids dans l'eau,

- à mettre en contact la solution ainsi formée avec la surface métallique,

- à égoutter la dite solution puis à envoyer un
20 courant d'air, éventuellement chauffé sur la dite surface métallique jusqu'à séchage.

Pour mettre en contact la solution formée avec la surface métallique, on utilisera tous moyens, notamment l'arrosage, la pulvérisation ou encore l'immersion.

25 Le film ainsi obtenu se présente sous la forme d'un film sec non huileux qui ne colle pas et qui ne laisse aucune salissure sur les mains au cours de la manutention des plaques ou bottes de tubes métalliques et qui les protège de la corrosion atmosphérique.

30 Pour enlever ce film, il suffit d'un simple lavage à l'eau des surfaces métalliques et d'un séchage à l'air.

Un troisième objet de l'invention, est l'utilisation de ces compositions concentrées sous forme de films sec pour la protection des surfaces métalliques en
35 acier carbone, revêtues zinc ou galvanisées et les alliages cuivreux et aluminium.

Dans la suite de la présente description, les exemples sont donnés à titre d'illustrations mais ne peuvent être limitatifs de l'invention.

5 EXEMPLE I

Le présent exemple vise à montrer l'effet anti-corrosif de films secs obtenus par combinaison de deux acides carboxyliques selon l'invention pour la protection de surfaces métalliques.

On a préparé dix compositions C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 et X_5 , les compositions X_i correspondant à des compositions selon l'invention, leur contenu étant décrit dans le tableau I ci-après (en % poids):

TABLEAU I

Composants	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
Acide heptanoïque	10	0	20	0	0	18	10	20	25	35
Acide nonanoïque	5	5	0	20	0	7	5	0	0	0
Acide undécylénique	0	5	0	0	10	4	10	2	4	5
benzotriazole	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0
tolyltriazole	0	0	0	0	0	1	0	0	2.5	3

Pour effectuer des tests sur des surfaces métalliques, les solutions C_1 à C_5 , et X_1 à X_5 sont utilisées diluées à 3 % dans de l'eau osmosée.

Deux types de tests sont effectués pour vérifier la protection, un test par voie humide et un test par voie sèche.

Le test par voie humide, effectué en laboratoire, consiste à immerger dans un cristalliseur rempli de 200ml de la solution à tester, deux types de tubes métalliques de section carrée de 4 mm et de longueur 5cm, constitués par

des aciers carbone de type « DKP », les uns J1 n'étant pas revêtus, les autres J2 étant revêtus zinc (galvanisés) pendant au moins 40 jours : on observe visuellement leur état de surface tous les jours, en particulier la face de
 5 chaque tube en contact avec le fond du cristallisateur dans lequel il est immergé. On arrête le test lorsque des tâches de corrosion (pour les non revêtus) ou de rouille blanche (pour les revêtus zinc) apparaissent en surface ou au bout du 40^{ème} jour. Les périodes de temps au bout desquelles on
 10 observe visuellement la formation de taches de corrosion ou de rouille blanche pour chacun de ces essais sont données dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

15

	J ₁	J ₂
C ₁	12 jours	2 heures
C ₂	12 jours	2 heures
C ₃	12 jours	2 heures
C ₄	8 jours	2 heures
C ₅	8 jours	2 heures
X ₁	rien après 40 jours	2 jours
X ₂	rien après 40 jours	2 jours
X ₃	rien après 40 jours	1 jour
X ₄	rien après 40 jours	2 jours
X ₅	rien après 40 jours	2 jours

Par voie sèche, les tubes métalliques de même section carrée mais de 10 m de long sont immergés dans ces solutions, puis égouttés et enfin séchés à l'air avant
 20 d'être mis en botte puis stockés à l'abri des eaux de ruissellement. L'ouverture et l'observation des surfaces a été faite trois mois plus tard. Les constatations sont donnés dans les tableau III ci-après.

25

des aciers carbone de type « DKP », les uns J1 n'étant pas revêtus, les autres J2 étant revêtus zinc (galvanisés) pendant au moins 40 jours : on observe visuellement leur état de surface tous les jours, en particulier la face de
 5 chaque tube en contact avec le fond du cristallisateur dans lequel il est immergé. On arrête le test lorsque des tâches de corrosion (pour les non revêtus) ou de rouille blanche (pour les revêtus zinc) apparaissent en surface ou au bout du 40^{ème} jour. Les périodes de temps au bout desquelles on
 10 observe visuellement la formation de taches de corrosion ou de rouille blanche pour chacun de ces essais sont données dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

15

	J ₁	J ₂
C ₁	12 jours	2 heures
C ₂	12 jours	2 heures
C ₃	12 jours	2 heures
C ₄	8 jours	2 heures
C ₅	8 jours	2 heures
X ₁	rien après 40 jours	2 jours
X ₂	rien après 40 jours	2 jours
X ₃	rien après 40 jours	1 jour
X ₄	rien après 40 jours	2 jours
X ₅	rien après 40 jours	2 jours

Par voie sèche, les tubes métalliques de même section carrée mais de 10 m de long sont immergés dans ces solutions, puis égouttés et enfin séchés à l'air avant
 20 d'être mis en botte puis stockés à l'abri des eaux de ruissellement. L'ouverture et l'observation des surfaces a été faite trois mois plus tard. Les constatations sont donnés dans les tableau III ci-après.

25

TABLEAU III

	J_1	J_2
X_1	pas de corrosion	Quelques taches près de la soudure
X_2	pas de corrosion	pas de corrosion
X_3	pas de corrosion	Quelques taches dépôt grisâtre
X_4	pas de corrosion	Quelques taches près de la soudure
X_5	pas de corrosion	pas de corrosion

5 Le pouvoir inhibiteur de ces compositions a par ailleurs été déterminé par des mesures électrochimiques effectuées avec des échantillons de fer et de zinc. Ces essais ont été réalisés conformément aux normes ASTM G59-91 pour la détermination des résistances de polarisation (R_p) et ASTM G5-87 et G102-89 pour la détermination des courants de corrosion (I_{corr})

10 Les solutions C1 à C5 et X1 à X5 ont été diluées à 10% dans une eau additionnée de sulfate de sodium, chlorure de sodium et hydrogénocarbonate de sodium en quantités telles qu'après dilution, la teneur de ces constituants dans la solution finale soit conforme à celle préconisée par la norme ASTM D 1384-87, soit : 148 mg Na_2SO_4 , 165 mg NaCl et 138 mg $NaHCO_3$.

15 Les valeurs mesurées pour les courants de corrosion se répartissent au sein de deux fourchettes de valeurs, correspondant respectivement aux solutions de type C_i et à celles de type X_i . Les valeurs extrêmes sont données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Solution	Type C _i	Type X _i
Rp Fer (kΩ.cm ²)	100 à 500	600 à 900
Rp Zn (kΩ.cm ²)	50 à 300	600 à 3000
Icorr Fer (nA.cm ⁻²)	200 à 2000	85 à 150
Icorr Zn (nA.cm ⁻²)	200 à 1200	19 à 100

5 Avec les solutions de type X_i la vitesse de corrosion est sensiblement plus faible qu'avec les spmitop,s de type C_i, comme en attestent les évolutions en sens inverses de la résistance de polarisation et du courant de corrosion.

10 D'après ces résultats, on constate la supériorité de la combinaison d'acides monocarboxyliques saturés et d'acides monocarboxyliques insaturés par rapport à ces mêmes acides pris séparément, et cela de préférence sous forme de films secs.

15 EXEMPLE II

Cet exemple vise à démontrer l'intérêt des films secs selon l'invention comme revêtement préventif non gras de la corrosion atmosphérique même sous les couches de peinture, de vernis ou d'apprêt, appliquées directement sur le film sec.

20 Des tubes en acier de type « DKP » de section carrée (25mm x 25mm), d'épaisseur 3 mm et de 10 cm de long ont été trempés pendant 2 minutes dans les solutions diluées X₁ à X₅, puis séchés à l'air pendant 24 heures.

Ces tubes dont l'aspect propre et sec a été dûment constaté, ont ensuite été revêtus par l'une ou l'autre des matières Y₁ à Y₃ dont le descriptif est donné ci-après.

30 Y₁ est un vernis incolore FA 20 appliqué par pulvérisation, puis séché pendant deux heures et enfin cuit à l'étuve pendant 1 heure à 100°C.

Y_2 est une laque noire brillante SEDOCOLOR S160 appliquée par pulvérisation, puis séchée pendant 2 heures et enfin cuite à l'étuve pendant une heure à 100°C.

Y_3 est un apprêt granité PLASTCOLOR gris clair pulvérisé puis séché pendant 24 heures.

Pour chaque revêtement on observe l'adhérence du film de peinture, de vernis ou d'apprêt sur les tubes préalablement revêtus des compositions X_1 à X_5 selon l'invention. Ce test d'adhérence consiste à appliquer un ruban adhésif de 10 cm de long sur chaque tube et de le décoller après 2 minutes. L'observation de la surface du tube permet d'apprécier s'il y a eu ou non arrachement du revêtement. Pour chacun des revêtements X_1 à X_5 , et chaque revêtement Y_1 à Y_3 on observe une bonne adhérence du revêtement et aucun arrachement.

Pour chacun des films de protection X_1 à X_5 suivi de chaque revêtement Y_1 à Y_3 on observe une bonne adhérence du revêtement et on ne constate aucun arrachement du revêtement.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition hydrosoluble comme revêtement temporaire,
5 sous forme de film sec, de surfaces métalliques
sensibles à l'oxydation atmosphérique contenant au moins
un acide carboxylique caractérisée en ce qu'elle
comprend au moins 20% en poids d'une combinaison d'au
10 moins un monoacide carboxylique linéaire saturé avec au
moins un monoacide carboxylique linéaire insaturé, sous
forme de sels alcalins, alcalino-terreux ou amine, la
chaîne carbonée de chaque acide comprenant un nombre
impair d'atomes de carbone variant de 5 à 21 et
éventuellement au moins 0,5% en poids d'un dérivé
15 triazole.
- 2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce
qu'elle comprend 25 à 40% en poids de la dite
combinaison, de 0,5 à 5% en poids d'au moins un dérivé
20 triazol, de 40 à 50% en poids en poids d'eau.
- 3 - Composition selon l'une des revendications de 1 ou 2
caractérisée en ce que la combinaison est constituée de
deux monoacides carboxyliques choisis parmi les acides
25 saturés comprenant de 5 à 15 atomes de carbone et parmi
les acides insaturés comprenant de 9 à 21 atomes de
carbone, ces deux acides présentant un rapport molaire
acide saturé/acide insaturé compris entre 5 et 20.
- 30 4 - Composition selon les revendications de 1 à 3
caractérisée en ce que la combinaison est constituée par
de 20 à 35 % en poids de la composition d'au moins un
sel d'acide saturé choisi entre l'acide heptanoïque et
l'acide nonanoïque et de 2 à 5 % en poids d'un sel
35 d'acide undécylénique.
- 5 - Composition selon l'une des revendications de 1 à 4
caractérisée en ce que le dérivé triazole est choisi

dans le groupe constitué par les benzotriazoles, les tolyltriazoles et les alkyltriazoles.

- 5 6 - Composition selon les revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la composition contient de 0,005 à 2% en poids d'agent mouillant choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs anioniques tels que les alkylsulfates et les tensioactifs non ioniques tels que les composés éthoxylés du type alcools gras et les alkylphénols.
- 10 7 - Procédé de dépôt de la composition concentrée selon les revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il consiste :
-à diluer la dite composition entre 1 et 10% en poids dans l'eau,
15 -à mettre en contact la solution ainsi formée avec la surface métallique,
-à égoutter la dite solution puis à envoyer un courant d'air, éventuellement chauffé sur la dite surface métallique jusqu'à séchage.
- 20 8 - Utilisation de la composition selon les revendications de 1 à 7 sous forme de film sec non huileux pour couvrir des surfaces métalliques en acier carbone, revêtues zinc ou galvanisées et les alliages au cuivre et aluminium.
- 25

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO 91 04303 A (HENKEL KGAA) 4 avril 1991 * abrégé *	1
A	GB 1 276 008 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD) 1 juin 1972 * page 1, ligne 61 - ligne 75 * * page 2, ligne 22 - ligne 36 *	1
A,D	US 4 342 596 A (CONNER SR ALVIN J) 3 août 1982	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 janvier 1999		Miller, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		